

# MARSH 4658-4659

## Terms & Conditions

Electronic Supporting Information files are available without a subscription to ACS Web Editions. The American Chemical Society holds a copyright ownership interest in any copyrightable Supporting Information. Files available from the ACS website may be downloaded for personal use only. Users are not otherwise permitted to reproduce, republish, redistribute, or sell any Supporting Information from the ACS website, either in whole or in part, in either machine-readable form or any other form without permission from the American Chemical Society. For permission to reproduce, republish and redistribute this material, requesters must process their own requests via the RightsLink permission system. Information about how to use the RightsLink permission system can be found at <http://pubs.acs.org/page/copyright/permissions.html>.



**ACS Publications**

MOST TRUSTED. MOST CITED. MOST READ.

**Table S1. Final Heavy Atom Parameters for**  
 $[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{py}]_2\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ .

$x, y, z$  and  $U_{eq}^a \times 10^4$

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ or $B$
Rh1	3347(.4)	5058(.4)	-1017	129(2)
Rh2	4487	5050	-510(1)	125(2)
Cl1	2988(1)	4590(1)	-2760(3)	243(8)
Cl2	3982(1)	5433(1)	-2364(3)	240(8)
Cl3	2785(2)	6326(2)	-3728(5)	562(12)
Cl4	1856(2)	5900(2)	-5013(4)	445(10)
P1	3503(1)	5608(1)	556(3)	135(7)
P2	5523(1)	5830(1)	-838(4)	181(8)
O1	5000	5000	1960(14)	274(32)
O2	2501(4)	4550(4)	414(10)	393(28)
N1	4502(4)	5865(4)	-55(9)	0.9(2) *
C1	5000	5000	884(17)	1.0(3) *
C2	2826(5)	4741(5)	-53(13)	1.6(2) *
C3	4052(5)	6079(5)	387(12)	1.1(2) *
C4	4035(5)	6617(5)	761(13)	1.6(2) *
C5	4484(5)	6925(5)	636(12)	1.4(2) *
C6	4935(5)	6699(5)	199(12)	1.3(2) *
C7	4944(5)	6173(5)	-158(12)	1.4(2) *
C8	3604(4)	5375(4)	2132(12)	1.0(2) *
C9	3783(6)	5717(6)	3061(14)	2.1(3) *
C10	3844(5)	5535(5)	4274(15)	2.2(3) *
C11	3739(5)	5007(5)	4553(15)	2.3(3) *
C12	3576(6)	4678(6)	3651(15)	3.0(3) *
C13	3515(5)	4843(5)	2434(14)	2.1(3) *
C14	2936(5)	6054(5)	688(12)	1.3(2) *
C15	2559(5)	5993(5)	1631(13)	1.6(2) *
C16	2125(5)	6333(5)	1724(14)	2.3(3) *
C17	2079(5)	6749(5)	919(14)	2.0(3) *
C18	2435(5)	6804(5)	-47(13)	1.7(2) *
C19	2862(5)	6462(5)	-161(12)	1.4(2) *
C20	5474(5)	6079(5)	-2438(14)	2.1(3) *

Table S1. (Cont.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> or <i>B</i>
C21	5346(6)	5734(6)	−3363(15)	2.6(3) *
C22	5256(7)	5921(7)	−4582(17)	3.6(3) *
C23	5324(7)	6471(7)	−4789(18)	4.1(4) *
C24	5453(8)	6806(8)	−3877(19)	4.6(4) *
C25	5532(6)	6634(7)	−2662(17)	3.4(3) *
C26	6057(6)	6199(6)	−102(14)	2.2(3) *
C27	6501(6)	6378(6)	−806(17)	3.6(3) *
C28	6893(8)	6640(8)	−169(21)	5.0(4) *
C29	6874(9)	6716(9)	1013(22)	5.6(5) *
C30	6464(7)	6563(7)	1759(18)	4.3(4) *
C31	6043(6)	6288(7)	1186(16)	3.4(3) *
C32	2530(7)	5790(7)	−4660(17)	3.6(4) *
Cl5	8095(5)	7624(5)	1740(20)	923(47)
Cl6	7728(9)	8307(7)	−167(19)	1165(61)
C33	8044(18)	8257(19)	1175(47)	5.1(10)*

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j [U_{ij}(a_i^* a_j^*)(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)]$$

\* Isotropic displacement parameter, *B*

**Table S2. Assigned Hydrogen Atom Parameters for**  
 **$[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{py}]_2\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ .**

Atom	$x, y \text{ and } z \times 10^4$			$B$
	$x$	$y$	$z$	
H4	3719	6765	1092	1.8
H5	4477	7290	856	1.5
H6	5749	6906	136	1.5
H9	3866	6076	2866	2.4
H10	3956	5772	4909	2.4
H11	3782	4880	5376	2.5
H12	3500	4318	3854	3.3
H13	3414	4596	1810	2.3
H15	2600	5714	2219	1.8
H16	1862	6275	2344	2.5
H17	1801	7002	1023	2.2
H18	2387	7080	-638	1.9
H19	3106	6505	-827	1.6
H21	5318	5366	-3188	2.9
H22	5155	5687	-5232	3.8
H23	5275	6608	-5603	4.4
H24	5494	7173	-4063	5.0
H25	5621	6875	-2016	3.8
H27	6525	6320	-1676	4.0
H28	7192	6768	-611	5.6
H29	7167	6894	1388	6.2
H30	6461	6638	2622	4.7
H31	5754	6163	1666	7.0
H32A	2564	5466	-4215	3.7
H32B	2728	5769	-5409	3.7
H33A	8393	8395	1069	4.0
H33B	7859	8466	1770	4.0

**Table S3. Anisotropic Displacement Parameters for**  
 **$[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{py}]_2\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Rh1	138(5)	137(5)	111(5)	8(4)	-1(4)	-13(4)
Rh2	133(5)	91(5)	152(5)	11(4)	-20(4)	-2(4)
Cl1	277(18)	254(18)	197(19)	-34(14)	-6(15)	-54(15)
Cl2	244(18)	302(19)	174(18)	0(15)	-34(15)	-32(15)
Cl3	428(25)	765(32)	492(29)	-198(23)	5(22)	149(26)
Cl4	485(25)	532(26)	318(22)	44(20)	-21(20)	58(20)
P1	136(17)	149(17)	120(17)	0(13)	-1(14)	-10(14)
P2	130(16)	151(17)	263(21)	-5(13)	99(15)	30(16)
O1	249(70)	366(77)	206(74)	33(57)	0	0
O2	270(58)	570(71)	339(63)	-71(52)	-8(51)	-89(57)
Cl5	584(79)	644(84)	1541(172)	-37(60)	-92(94)	-18(105)
Cl6	1576(178)	842(115)	1076(146)	-51(112)	432(133)	-159(104)

$U_{i,j}$  values have been multiplied by  $10^4$

The form of the displacement factor is:

$$\exp -2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k lb^*c^*)$$

P-4659-m 5

**Table S4. Complete Distances and Angles for**  
 $[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{py}]_2\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ .

Distance(Å)		Distance(Å)	
Rh1 -P1	2.224(3)	C16 -C17	1.37(2)
Rh1 -C2	1.853(13)	C17 -C18	1.381(19)
Rh1 -Cl1	2.393(3)	C18 -C19	1.383(18)
Rh1 -Cl2	2.356(3)	C20 -C21	1.36(2)
Rh1 -Rh2	2.921(1)	C20 -C25	1.42(2)
Rh2 -Rh2	2.593(1)	C21 -C22	1.41(2)
Rh2 -Cl2	2.556(3)	C22 -C23	1.41(3)
Rh2 -N1	2.107(10)	C23 -C24	1.33(3)
Rh2 -P2	2.244(3)	C24 -C25	1.39(3)
Rh2 -C1	1.984(18)	C26 -C27	1.42(2)
Cl3 -C32	1.798(18)	C26 -C31	1.41(2)
Cl4 -C32	1.759(18)	C27 -C28	1.37(3)
P1 -C3	1.830(12)	C28 -C29	1.29(3)
P1 -C8	1.815(12)	C29 -C30	1.36(3)
P1 -C14	1.819(13)	C30 -C31	1.41(3)
P2 -C7	1.844(13)	Cl5 -C33	1.71(5)
P2 -C20	1.838(14)	Cl6 -C33	1.66(5)
P2 -C26	1.815(14)	C4 -H4	0.950
O1 -C1	1.16(2)	C5 -H5	0.949
O2 -C2	1.074(17)	C6 -H6	0.950
N1 -C3	1.341(15)	C9 -H9	0.949
N1 -C7	1.360(16)	C10 -H10	0.950
C3 -C4	1.411(18)	C11 -H11	0.949
C4 -C5	1.376(18)	C12 -H12	0.951
C5 -C6	1.352(18)	C13 -H13	0.950
C6 -C7	1.380(17)	C15 -H15	0.951
C8 -C9	1.396(18)	C16 -H16	0.951
C8 -C13	1.396(18)	C17 -H17	0.951
C9 -C10	1.39(2)	C18 -H18	0.950
C10 -C11	1.39(2)	C19 -H19	0.950
C11 -C12	1.34(2)	C21 -H21	0.949
C12 -C13	1.38(2)	C22 -H22	0.951
C14 -C15	1.401(18)	C23 -H23	0.950
C14 -C19	1.387(17)	C24 -H24	0.950
C15 -C16	1.390(19)	C25 -H25	0.949

Table S4. (Cont.)

Distance(Å)		Angle(°)	
C27 -H27	0.951	P1 -Rh1 -C2	88.0(4)
C28 -H28	0.947	P1 -Rh1 -Cl1	166.3(1)
C29 -H29	0.952	P1 -Rh1 -Rh2	71.8(1)
C30 -H30	0.949	C2 -Rh1 -Cl1	87.8(4)
C31 -H31	0.946	C2 -Rh1 -Cl2	176.1(4)
C32 -H32A	0.951	C2 -Rh1 -Rh2	125.9(4)
C32 -H32B	0.950	Cl1 -Rh1 -Cl2	88.2(1)
C33 -H33A	0.951	Cl1 -Rh1 -Rh2	120.9(1)
C33 -H33B	0.951	Cl2 -Rh1 -Rh2	56.7(1)
		Rh2 -Rh2 -Cl2	122.1(1)
		Rh2 -Rh2 -N1	94.4(3)
		Rh2 -Rh2 -P2	85.1(1)
		Rh2 -Rh2 -C1	49.2(5)
		Cl2 -Rh2 -N1	79.9(3)
		Cl2 -Rh2 -P2	104.1(1)
		Cl2 -Rh2 -C1	159.9(5)
		N1 -Rh2 -P2	175.6(3)
		N1 -Rh2 -C1	82.8(6)
		P2 -Rh2 -C1	93.7(5)
		Rh2 -C1 -Rh2	81.6(7)
		Rh2 -C1 -O1	139.2(15)
		C8 -P1 -C3	101.4(5)
		C14 -P1 -C3	101.6(6)
		C14 -P1 -C8	103.7(6)
		C20 -P2 -C7	99.2(6)
		C26 -P2 -C7	99.9(6)
		C26 -P2 -C20	106.6(6)
		C7 -N1 -C3	119.3(10)
		O2 -C2 -Rh1	173.8(12)
		N1 -C3 -P1	114.3(9)
		C4 -C3 -P1	124.7(9)
		C4 -C3 -N1	120.8(11)
		C5 -C4 -C3	119.1(12)
		C6 -C5 -C4	119.0(12)
		C7 -C6 -C5	121.0(12)

Table S4. (Cont.)

Angle(°)				Angle(°)			
N1	-C7	-P2	114.4(9)	Cl4	-C32	-Cl3	110.3(9)
C6	-C7	-P2	125.0(9)	Cl6	-Cl5	-C33	154.1(22)
C6	-C7	-N1	120.6(11)	C33	-Cl6	-Cl5	141.0(24)
C9	-C8	-P1	121.1(10)	Cl6	-C33	-Cl5	114.7(29)
C13	-C8	-P1	120.4(9)	H4	-C4	-C3	120.6
C13	-C8	-C9	118.5(12)	H4	-C4	-C5	120.3
C10	-C9	-C8	120.3(13)	H5	-C5	-C4	120.4
C11	-C10	-C9	119.8(13)	H5	-C5	-C6	120.6
C12	-C11	-C10	119.5(14)	H6	-C6	-C5	119.5
C13	-C12	-C11	122.4(14)	H6	-C6	-C7	119.5
C12	-C13	-C8	119.4(13)	H9	-C9	-C8	119.9
C15	-C14	-P1	121.4(9)	H9	-C9	-C10	119.8
C19	-C14	-P1	120.7(9)	H10	-C10	-C9	120.0
C19	-C14	-C15	117.9(11)	H10	-C10	-C11	120.1
C16	-C15	-C14	121.2(12)	H11	-C11	-C10	120.3
C17	-C16	-C15	119.6(13)	H11	-C11	-C12	120.3
C18	-C17	-C16	120.0(13)	H12	-C12	-C11	118.8
C19	-C18	-C17	120.6(12)	H12	-C12	-C13	118.8
C18	-C19	-C14	120.5(11)	H13	-C13	-C8	120.3
C21	-C20	-P2	119.1(11)	H13	-C13	-C12	120.3
C25	-C20	-P2	119.1(11)	H15	-C15	-C14	119.3
C25	-C20	-C21	121.7(14)	H15	-C15	-C16	119.5
C22	-C21	-C20	120.5(14)	H16	-C16	-C15	120.2
C23	-C22	-C21	117.0(15)	H16	-C16	-C17	120.3
C24	-C23	-C22	122.1(17)	H17	-C17	-C16	120.0
C25	-C24	-C23	122.1(18)	H17	-C17	-C18	120.0
C24	-C25	-C20	116.7(15)	H18	-C18	-C17	119.7
C27	-C26	-P2	120.6(11)	H18	-C18	-C19	119.7
C31	-C26	-P2	119.6(11)	H19	-C19	-C14	119.8
C31	-C26	-C27	119.7(14)	H19	-C19	-C18	119.8
C28	-C27	-C26	116.8(16)	H21	-C21	-C20	119.7
C29	-C28	-C27	122.6(20)	H21	-C21	-C22	119.8
C30	-C29	-C28	124.7(21)	H22	-C22	-C21	121.5
C31	-C30	-C29	116.7(17)	H22	-C22	-C23	121.6
C30	-C31	-C26	119.5(15)	H23	-C23	-C22	119.0



Table S4. (Cont.)

Angle(°)		
H23	-C23 -C24	118.9
H24	-C24 -C23	118.9
H24	-C24 -C25	119.0
H25	-C25 -C20	121.6
H25	-C25 -C24	121.7
H27	-C27 -C26	121.8
H27	-C27 -C28	121.4
H28	-C28 -C27	118.9
H28	-C28 -C29	118.4
H29	-C29 -C28	117.4
H29	-C29 -C30	117.9
H30	-C30 -C29	121.7
H30	-C30 -C31	121.6
H31	-C31 -C26	120.4
H31	-C31 -C30	120.1
H32A	-C32 -Cl3	109.2
H32B	-C32 -Cl3	109.3
H32A	-C32 -Cl4	109.2
H32B	-C32 -Cl4	109.3
H32B	-C32 -H32A	109.4
H33A	-C33 -Cl5	108.3
H33B	-C33 -Cl5	108.2
H33A	-C33 -Cl6	108.2
H33B	-C33 -Cl6	108.2
H33B	-C33 -H33A	109.3

**Table S6. Final Heavy Atom Parameters for  
(Octaethylazaporphyrinato)iron(III) Chloride.** $x, y, z$  and  $U_{eq}^a \times 10^4$ 

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$
Fe	2482(1)	1249(1)	1751(1)	351(4)
Cl1	4175(2)	2207(2)	1191(2)	250(5)
N1	3511(7)	-309(5)	2120(5)	268(19)
N2	2234(7)	941(5)	3245(5)	271(21)
N3	733(7)	2409(5)	1641(5)	252(18)
N4	1954(6)	1152(5)	499(5)	221(17)
C1	4144(9)	-935(7)	2987(6)	293(24)
C2	3924(8)	-715(6)	3831(6)	236(23)
C3	3013(9)	139(7)	3955(6)	309(25)
C4	2718(9)	292(7)	4902(6)	309(25)
C5	1736(9)	1208(7)	4726(6)	308(24)
C6	1454(9)	1616(7)	3693(7)	303(24)
N5	553(7)	2562(6)	3252(6)	417(22)
C7	212(8)	2925(7)	2293(7)	299(23)
C8	-765(8)	3878(7)	1852(7)	293(25)
C9	-919(8)	3953(7)	930(7)	307(25)
C10	57(8)	3021(7)	801(7)	290(24)
C11	244(8)	2814(6)	-48(6)	241(25)
C12	1121(8)	1930(7)	-191(6)	262(24)
C13	1223(8)	1679(7)	-1067(6)	257(22)
C14	2165(8)	737(7)	-893(6)	249(22)
C15	2618(8)	409(7)	79(6)	248(22)
C16	3573(8)	-498(7)	526(6)	251(21)
C17	4003(8)	-849(7)	1478(7)	283(23)
C18	4976(8)	-1830(6)	1955(7)	261(23)
C19	5071(8)	-1887(7)	2888(6)	267(23)
C20	3343(9)	-470(7)	5851(7)	404(27)
C21	2626(11)	-1422(8)	6367(8)	604(35)
C22	981(10)	1705(8)	5456(7)	454(28)
C23	-389(11)	1373(9)	5852(8)	635(32)
C24	-1490(9)	4658(7)	2350(7)	423(26)

Table S6. (Cont.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
C25	-2698(10)	4293(8)	3068(8)	569(29)
C26	-1875(9)	4760(7)	179(7)	396(27)
C27	-3153(9)	4334(8)	203(7)	509(30)
C28	429(8)	2339(7)	-1958(6)	319(24)
C29	-1009(9)	2093(8)	-1824(7)	461(28)
C30	2602(9)	100(7)	-1549(6)	330(23)
C31	1846(9)	-834(7)	-1258(7)	454(25)
C32	5681(8)	-2622(6)	1483(6)	299(25)
C33	4822(8)	-3406(7)	1515(7)	390(25)
C34	5886(9)	-2759(7)	3697(7)	329(24)
C35	5053(10)	-3580(7)	4398(7)	504(32)
C36	3291(12)	3955(10)	2568(10)	616(39)
Cl2	2049(3)	5038(3)	2531(3)	738(12)
Cl3	3903(4)	3139(3)	3645(3)	785(12)
Cl4	1400(11)	5682(10)	4864(9)	1131(39)
Cl5	-965(14)	5042(12)	4814(12)	11.9(5) *
C37	540	4624	5333	7.0 *

**Table S7. Assigned Hydrogen Atom parameters for  
(Octaethylazaporphyrinato)iron(III) Chloride.**

Atom	$x, y \text{ and } z \times 10^4$			$B$
	$x$	$y$	$z$	
H2	4452	-1196	4375	2.1
H11	-272	3322	-592	2.1
H16	3987	-929	146	2.2
H20A	3274	-90	6278	3.7
H20B	4290	-731	5706	3.7
H21A	3041	-1892	6965	5.3
H21B	1681	-1166	6514	5.3
H21C	2697	-1807	5942	5.3
H22A	830	2470	5132	4.0
H22B	1535	1483	5996	4.0
H23A	-825	1705	6309	5.6
H23B	-953	1595	5319	5.6
H23C	-248	608	6183	5.6
H24A	-1816	5337	1851	3.7
H24B	-842	4738	2709	3.7
H25A	-3099	4817	3353	5.0
H25B	-3358	4218	2721	5.0
H25C	-2384	3619	3579	5.0
H26A	-1408	4917	-462	3.5
H26B	-2147	5402	318	3.5
H27A	-3742	4865	-282	4.5
H27B	-2889	3692	63	4.5
H27C	-3629	4177	843	4.5
H28A	917	2190	-2514	2.8
H28B	348	3084	-2082	2.8
H29A	-1481	2532	-2409	4.1
H29B	-941	1353	-1707	4.1
H29C	-1510	2247	-1275	4.1
H30A	3561	-185	-1513	2.9
H30B	2422	575	-2214	2.9
H31A	2161	-1211	-1695	4.0

Table S7. (Cont.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H31B	2026	-1319	-595	4.0
H31C	886	-560	-1296	4.0
H32A	6493	-3030	1815	2.6
H32B	5931	-2225	805	2.6
H33A	5338	-3881	1202	3.5
H33B	4574	-3819	2188	3.5
H33C	4012	-3014	1178	3.5
H34A	6202	-2438	4066	2.9
H34B	6655	-3121	3406	2.9
H35A	5607	-4120	4900	4.5
H35B	4283	-3228	4698	4.5
H35C	4736	-3910	4038	4.5
H36A	4037	4219	2142	5.4
H36B	2926	3535	2334	5.4
H37A	379	4403	6034	8.0
H37B	1057	4029	5172	8.0

**Table S8. Anisotropic Displacement Parameters for  
(Octaethylazaporphyrinato)iron(III) Chloride.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Fe	360(9)	359(9)	336(9)	-51(7)	-24(7)	-145(7)
Cl1	247(13)	245(13)	272(14)	-82(10)	23(10)	-108(11)
N1	334(44)	241(42)	214(45)	-34(35)	-43(36)	-73(38)
N2	297(43)	293(45)	161(42)	33(36)	-68(35)	-54(37)
N3	271(42)	320(46)	197(44)	-65(35)	-41(36)	-117(38)
N4	163(38)	252(43)	253(45)	-17(33)	-40(34)	-105(37)
C1	344(56)	266(56)	247(58)	-113(45)	-85(47)	-18(47)
C2	260(51)	243(52)	168(53)	-2(42)	-113(41)	-30(44)
C3	330(56)	418(63)	210(56)	-158(50)	-14(46)	-103(51)
C4	444(62)	306(58)	214(56)	-182(49)	-61(47)	-59(47)
C5	415(61)	331(60)	240(58)	-143(49)	-2(48)	-139(49)
C6	323(56)	277(57)	311(60)	-40(46)	0(47)	-133(49)
N5	408(51)	455(54)	401(56)	-76(43)	-21(43)	-182(46)
C7	297(55)	315(58)	295(61)	-79(46)	-45(47)	-106(50)
C8	228(52)	221(54)	433(66)	-39(43)	-38(47)	-125(50)
C9	228(53)	261(56)	421(68)	-69(43)	-13(49)	-110(51)
C10	207(52)	325(57)	357(63)	-105(43)	-1(46)	-126(51)
C11	146(46)	257(54)	249(56)	-29(40)	-30(41)	-21(45)
C12	218(51)	331(57)	208(54)	-68(45)	-65(44)	-46(47)
C13	273(53)	269(55)	232(55)	-114(44)	-43(43)	-54(45)
C14	265(52)	219(52)	268(58)	-65(42)	-41(44)	-77(46)
C15	225(50)	262(54)	237(55)	-70(43)	33(43)	-79(46)
C16	257(51)	275(54)	244(57)	-84(44)	6(44)	-113(47)
C17	238(52)	253(55)	381(62)	-82(42)	-7(46)	-130(49)
C18	217(51)	232(53)	309(59)	-53(42)	-34(44)	-64(46)
C19	268(53)	248(54)	264(59)	-46(43)	-77(45)	-55(47)
C20	565(67)	371(61)	302(62)	-131(52)	-35(52)	-131(51)
C21	915(88)	398(68)	466(72)	-180(63)	-86(64)	-85(57)
C22	499(67)	549(70)	343(64)	-56(55)	2(53)	-237(56)
C23	588(73)	865(89)	535(78)	-193(66)	214(61)	-417(70)
C24	363(59)	389(61)	508(70)	-56(48)	77(52)	-211(55)

**Table S8. (Cont.)**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C25	614(73)	508(69)	664(80)	-113(57)	246(61)	-409(64)
C26	281(56)	399(62)	486(68)	-23(48)	-22(50)	-171(54)
C27	366(62)	605(73)	485(72)	-75(53)	-126(53)	-108(59)
C28	289(54)	396(59)	264(57)	-37(45)	16(45)	-147(48)
C29	413(62)	582(71)	370(64)	-30(52)	-125(51)	-164(56)
C30	373(57)	293(56)	351(62)	-52(45)	-107(47)	-125(49)
C31	546(67)	460(65)	487(70)	-223(54)	78(54)	-285(56)
C32	275(52)	225(53)	324(59)	37(41)	-27(44)	-75(46)
C33	329(57)	340(59)	599(72)	-93(46)	-17(50)	-269(54)
C34	355(57)	280(56)	342(60)	-6(45)	-19(47)	-142(48)
C35	736(77)	371(63)	340(64)	-155(56)	-89(57)	-20(52)
C36	565(87)	472(85)	803(109)	-134(69)	-113(77)	-189(79)
Cl2	603(24)	549(24)	1072(35)	-80(18)	-23(22)	-348(23)
Cl3	755(27)	815(29)	678(28)	-176(22)	-246(21)	-84(22)
Cl4	1138(93)	1080(95)	1352(111)	64(75)	-243(77)	-745(87)

$U_{i,j}$  values have been multiplied by  $10^4$

The form of the displacement factor is:

$$\exp -2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k\ell b^*c^*)$$

**Table S9. Complete Distances and Angles for  
(Octaethylazaporphyrinato)iron(III) Chloride.**

Distance(Å)			Distance(Å)		
Fe -N1	2.033(7)		C15 -C16	1.370(12)	
Fe -N2	2.050(7)		C16 -C17	1.391(12)	
Fe -N3	2.045(7)		C17 -C18	1.447(12)	
Fe -N4	2.058(7)		C18 -C19	1.361(12)	
Fe -Cl1	2.254(3)		C18 -C32	1.496(12)	
N1 -C1	1.375(11)		C19 -C34	1.492(13)	
N1 -C17	1.385(11)		C20 -C21	1.515(15)	
N2 -C3	1.359(12)		C22 -C23	1.509(15)	
N2 -C6	1.370(12)		C24 -C25	1.517(14)	
N3 -C7	1.377(12)		C26 -C27	1.526(14)	
N3 -C10	1.364(11)		C28 -C29	1.527(13)	
N4 -C12	1.361(11)		C30 -C31	1.529(13)	
N4 -C15	1.382(11)		C32 -C33	1.520(13)	
C1 -C2	1.365(12)		C34 -C35	1.514(14)	
C1 -C19	1.455(13)		C36 -Cl2	1.683(14)	
C2 -C3	1.358(13)		C36 -Cl3	1.646(14)	
C3 -C4	1.462(13)		Cl4 -C37	1.720	
C4 -C5	1.358(13)		Cl5 -C37	1.674	
C4 -C20	1.496(13)		Cl5 -C37	0.653	
C5 -C6	1.445(13)		C2 -H2	0.951	
C5 -C22	1.505(14)		C11 -H11	0.953	
C6 -N5	1.370(12)		C16 -H16	0.951	
N5 -C7	1.368(12)		C20 -H20A	0.951	
C7 -C8	1.416(13)		C20 -H20B	0.954	
C8 -C9	1.350(13)		C21 -H21A	0.948	
C8 -C24	1.515(13)		C21 -H21B	0.951	
C9 -C10	1.471(13)		C21 -H21C	0.952	
C9 -C26	1.490(13)		C22 -H22A	0.950	
C10 -C11	1.363(12)		C22 -H22B	0.950	
C11 -C12	1.385(12)		C23 -H23A	0.952	
C12 -C13	1.444(12)		C23 -H23B	0.948	
C13 -C14	1.363(12)		C23 -H23C	0.951	
C13 -C28	1.489(12)		C24 -H24A	0.949	
C14 -C15	1.433(12)		C24 -H24B	0.952	
C14 -C30	1.497(13)		C25 -H25A	0.950	



Table S9. (Cont.)

Distance(Å)		Angle(°)	
C25 -H25B	0.947	N1 -Fe -N2	86.6(3)
C25 -H25C	0.950	N1 -Fe -N3	153.0(3)
C26 -H26A	0.949	N1 -Fe -N4	87.7(3)
C26 -H26B	0.951	N1 -Fe -Cl1	103.4(2)
C27 -H27A	0.951	N2 -Fe -N3	85.9(3)
C27 -H27B	0.951	N2 -Fe -N4	151.7(3)
C27 -H27C	0.951	N2 -Fe -Cl1	104.0(2)
C28 -H28A	0.952	N3 -Fe -N4	86.7(3)
C28 -H28B	0.951	N3 -Fe -Cl1	103.6(2)
C29 -H29A	0.952	N4 -Fe -Cl1	104.3(2)
C29 -H29B	0.949	Fe -N1 -C1	125.9(6)
C29 -H29C	0.951	Fe -N1 -C17	126.5(6)
C30 -H30A	0.950	Fe -N2 -C3	126.3(6)
C30 -H30B	0.953	Fe -N2 -C6	126.6(6)
C31 -H31A	0.950	Fe -N3 -C7	127.0(6)
C31 -H31B	0.954	Fe -N3 -C10	126.0(6)
C31 -H31C	0.948	Fe -N4 -C12	126.5(6)
C32 -H32A	0.952	Fe -N4 -C15	125.9(5)
C32 -H32B	0.952	C17 -N1 -C1	105.8(7)
C33 -H33A	0.950	C6 -N2 -C3	106.0(7)
C33 -H33B	0.951	C10 -N3 -C7	105.0(7)
C33 -H33C	0.950	C15 -N4 -C12	106.0(7)
C34 -H34A	0.951	C2 -C1 -N1	125.3(8)
C34 -H34B	0.951	C19 -C1 -N1	110.4(8)
C35 -H35A	0.949	C19 -C1 -C2	124.3(8)
C35 -H35B	0.952	C3 -C2 -C1	125.2(8)
C35 -H35C	0.952	C2 -C3 -N2	125.6(8)
C36 -H36A	0.941	C4 -C3 -N2	111.0(8)
C36 -H36B	0.941	C4 -C3 -C2	123.4(8)
C37 -H37A	0.950	C5 -C4 -C3	105.3(8)
C37 -H37B	0.950	C20 -C4 -C3	125.0(8)
		C20 -C4 -C5	129.6(9)
		C6 -C5 -C4	107.5(8)
		C22 -C5 -C4	128.2(9)
		C22 -C5 -C6	124.2(8)

Table S9. (Cont.)

Angle(°)				Angle(°)			
C5 -C6 -N2	110.2(8)	C32 -C18 -C19	128.5(8)				
N5 -C6 -N2	126.8(8)	C18 -C19 -C1	106.6(8)				
N5 -C6 -C5	122.9(8)	C34 -C19 -C1	124.7(8)				
C7 -N5 -C6	123.6(8)	C34 -C19 -C18	128.7(8)				
N5 -C7 -N3	125.2(8)	C21 -C20 -C4	111.5(8)				
C8 -C7 -N3	111.2(8)	C23 -C22 -C5	112.4(8)				
C8 -C7 -N5	123.6(8)	C25 -C24 -C8	113.9(8)				
C9 -C8 -C7	108.0(8)	C27 -C26 -C9	111.5(8)				
C24 -C8 -C7	124.8(8)	C29 -C28 -C13	112.3(7)				
C24 -C8 -C9	127.3(9)	C31 -C30 -C14	113.0(8)				
C10 -C9 -C8	105.2(8)	C33 -C32 -C18	114.8(7)				
C26 -C9 -C8	129.8(9)	C35 -C34 -C19	112.4(8)				
C26 -C9 -C10	124.9(8)	Cl3 -C36 -Cl2	118.5(8)				
C9 -C10 -N3	110.5(8)	Cl5 -C37 -Cl4	108.2				
C11 -C10 -N3	125.6(8)	H2 -C2 -C1	117.4				
C11 -C10 -C9	123.8(8)	H2 -C2 -C3	117.4				
C12 -C11 -C10	125.7(8)	H11 -C11 -C10	117.1				
C11 -C12 -N4	124.3(8)	H11 -C11 -C12	117.2				
C13 -C12 -N4	110.8(7)	H16 -C16 -C15	116.7				
C13 -C12 -C11	124.9(8)	H16 -C16 -C17	116.8				
C14 -C13 -C12	105.9(8)	H20A -C20 -C4	108.9				
C28 -C13 -C12	125.3(8)	H20B -C20 -C4	108.8				
C28 -C13 -C14	128.8(8)	H20A -C20 -C21	109.3				
C15 -C14 -C13	107.5(8)	H20B -C20 -C21	109.2				
C30 -C14 -C13	127.5(8)	H20B -C20 -H20A	109.0				
C30 -C14 -C15	124.9(8)	H21A -C21 -C20	109.8				
C14 -C15 -N4	109.7(7)	H21B -C21 -C20	109.4				
C16 -C15 -N4	124.9(8)	H21C -C21 -C20	109.5				
C16 -C15 -C14	125.4(8)	H21B -C21 -H21A	109.5				
C17 -C16 -C15	126.5(8)	H21C -C21 -H21A	109.4				
C16 -C17 -N1	123.9(8)	H21C -C21 -H21B	109.2				
C18 -C17 -N1	110.1(7)	H22A -C22 -C5	108.6				
C18 -C17 -C16	125.9(8)	H22B -C22 -C5	108.7				
C19 -C18 -C17	107.1(8)	H22A -C22 -C23	108.7				
C32 -C18 -C17	124.3(8)	H22B -C22 -C23	108.9				

Table S9. (Cont.)

Angle(°)		Angle(°)	
H22B -C22 -H22A	109.5	H29B -C29 -C28	109.7
H23A -C23 -C22	109.4	H29C -C29 -C28	109.5
H23B -C23 -C22	109.7	H29B -C29 -H29A	109.4
H23C -C23 -C22	109.4	H29C -C29 -H29A	109.1
H23B -C23 -H23A	109.5	H29C -C29 -H29B	109.5
H23C -C23 -H23A	109.3	H30A -C30 -C14	108.7
H23C -C23 -H23B	109.6	H30B -C30 -C14	108.5
H24A -C24 -C8	108.5	H30A -C30 -C31	108.9
H24B -C24 -C8	108.3	H30B -C30 -C31	108.5
H24A -C24 -C25	108.4	H30B -C30 -H30A	109.2
H24B -C24 -C25	108.3	H31A -C31 -C30	109.6
H24B -C24 -H24A	109.4	H31B -C31 -C30	109.3
H25A -C25 -C24	109.3	H31C -C31 -C30	109.8
H25B -C25 -C24	109.4	H31B -C31 -H31A	109.1
H25C -C25 -C24	109.3	H31C -C31 -H31A	109.7
H25B -C25 -H25A	109.7	H31C -C31 -H31B	109.3
H25C -C25 -H25A	109.4	H32A -C32 -C18	108.2
H25C -C25 -H25B	109.7	H32B -C32 -C18	108.2
H26A -C26 -C9	108.8	H32A -C32 -C33	108.3
H26B -C26 -C9	108.7	H32B -C32 -C33	108.2
H26A -C26 -C27	109.2	H32B -C32 -H32A	109.1
H26B -C26 -C27	109.1	H33A -C33 -C32	109.7
H26B -C26 -H26A	109.5	H33B -C33 -C32	109.4
H27A -C27 -C26	109.6	H33C -C33 -C32	109.6
H27B -C27 -C26	109.6	H33B -C33 -H33A	109.3
H27C -C27 -C26	109.7	H33C -C33 -H33A	109.4
H27B -C27 -H27A	109.3	H33C -C33 -H33B	109.3
H27C -C27 -H27A	109.4	H34A -C34 -C19	108.7
H27C -C27 -H27B	109.3	H34B -C34 -C19	108.7
H28A -C28 -C13	108.8	H34A -C34 -C35	108.8
H28B -C28 -C13	108.8	H34B -C34 -C35	108.8
H28A -C28 -C29	108.8	H34B -C34 -H34A	109.4
H28B -C28 -C29	109.0	H35A -C35 -C34	109.8
H28B -C28 -H28A	109.2	H35B -C35 -C34	109.6
H29A -C29 -C28	109.6	H35C -C35 -C34	109.6

Table S9. (Cont.)

Angle(°)	
H35B -C35 -H35A	109.4
H35C -C35 -H35A	109.4
H35C -C35 -H35B	109.2
H36A -C36 -Cl2	106.8
H36B -C36 -Cl2	106.9
H36A -C36 -Cl3	106.8
H36B -C36 -Cl3	106.8
H36B -C36 -H36A	111.0
H37A -C37 -Cl4	110.4
H37B -C37 -Cl4	110.4
H37A -C37 -Cl5	109.5
H37B -C37 -Cl5	108.8
H37B -C37 -H37A	109.5

**Table S11. Further Experimental Data: see also reference 1 and 2.****a.  $[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{py}]_2\text{Rh}_4(\mu-\text{CO})(\text{CO})_2(\mu-\text{Cl})_2\text{Cl}_2$ .**

Tetragonal,  $I4_1$ , (#80)  $a = 25.160(6)$ ,  $c = 10.775(3)$  Å,  $Z = 4$ .

Full-matrix refinement minimized  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$ ; weights were calculated according to Hughes, E. W. (*J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941), 1732-1752), with  $4F_o\text{min} = 100.0$ .

Rh, Cl, P and O anisotropic; others isotropic.

Hydrogen atoms placed at calculated positions, with C-H = 0.95 Å.

2257 reflections, 241 parameters.

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  in final cycle, 0.07.

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.90 \text{ eÅ}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.95 \text{ eÅ}^{-3}$ .

Secondary extinction: No correction applied.

**b. (Octaethylazaporphyrinato)iron(III) Chloride.**

Triclinic,  $P\bar{1}$ (#2),  $a = 10.051(2)$ ,  $b = 13.746(3)$ ,  $c = 14.712(3)$  Å,  $\alpha = 66.50(3)^\circ$ ,  $\beta = 80.72(3)^\circ$ ,  $\gamma = 75.93(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ .

Full-matrix refinement minimized  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$  with  $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$  where  $\sigma(F_o^2)$  is  $2F_o\sigma(F_o)$ .

All heavy atoms except Cl 5 and C 37 anisotropic.

Hydrogen atoms placed at calculated positions, with C-H = 0.95 Å.

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  in final cycle., 0.02.

Goodness of fit =  $\left\{ \frac{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} = 2.1$ ;  $n = 3054$ ,  $p = 422$ .

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.26 \text{ eÅ}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.75 \text{ eÅ}^{-3}$ .

Secondary extinction: No correction applied.